

claims:

[claim1] A method for producing polyester by polycondensation of at least one glycol ester of bifunctional aromatic carboxylic acid and/or low polymer thereof, wherein a homogeneous and clear solution is used as a polycondensation catalyst which is obtained by heating a titanium compound shown by formula (I)

(I): $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (wherein R is alkyl group)
and a phosphorus compound shown by formula (II),

(II): $(\text{O}=\text{P}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3))$ [wherein R_1 , R_2 , and R_3 are H or alkyl group, at least one of the R_1 , R_2 and R_3 is an alkyl group]
in a glycol prior to the polycondensation.

[claim2] A method for producing polyester according to claim1, wherein the molar ratio of the titanium compound (I) and the phosphorus compound (II) is 1/3 - 6 mol/mol in the homogeneous and clear solution.

[claim3] A method for producing polyester according to claim1 or 2, wherein the titanium compound is shown by formula (I')

(I'): $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ (wherein R' is an alkyl group with 3 to 4 carbon atoms)

[claim4] A method for producing polyester according to claim1 or 2, wherein the phosphorus compound is shown by formula (II')

(II'): $(\text{O}=\text{P}(\text{OR}'_1)(\text{OR}'_2)(\text{OR}'_3))$ [wherein R'_1 , R'_2 , and R'_3 are H or alkyl group with 3 to 4 carbon atoms, and at least one of the R'_1 , R'_2 and R'_3 is an alkyl group with 3 to 4 carbon atoms.]

[claim5] A method for producing polyester according to any of claim1, wherein the glycol ester of bifunctional aromatic carboxylic acid is a glycol ester of terephthalic acid.

[claim6] A method for producing polyester according to any of claim1, wherein the glycol ester of bifunctional aromatic carboxylic acid is a ethylene glycol terephthalate.

[claim7] A method for producing polyester according to any of claim1 or 2, wherein the glycol is an ethylene glycol.

Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester having a high softening point and good color tone, by polycondensation reaction of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid, using the reaction product of a titanium and a phosphorus compounds as a catalyst.

CONSTITUTION: The reaction product of a titanium compound shown by formula $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R is alkyl) and a phosphorus compound shown by formula $\text{R}_1\text{OP}(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)$ [R_1 , R_2 , and R_3 are H or alkyl, at least one of the R_1 , R_2 and R_3 is alkyl] is used as a polycondensation catalyst in the production of a polyester obtained by the polycondensation of a glycol ester of a bifunctional carboxylic acid and/or its oligomer. Tetrapropyl, or tetrabutyl titanate, etc. may be cited as the titanium compound. A mono- or dialkyl ester of phosphoric acid, etc. may be cited as the phosphorus compound.

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-25738

⑤ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)6月17日

C 08 G 63/34

6537-4J

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭52-109406

⑰ 公 開 昭54-43295

⑱ 出 願 昭52(1977)9月13日

⑲ 昭54(1979)4月5日

⑳ 発 明 者 奥 村 宜 也 愛媛県伊予郡砥部町宮内字西代甲550-40

\textcircled{21} 発 明 者 久 野 正 松山市南吉町2750の1

\textcircled{22} 発 明 者 森 松 康 夫 松山市高岡町698-26

\textcircled{23} 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

\textcircled{24} 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

審 査 官 佐 藤 勉

\textcircled{25} 参 考 文 献 特 公 昭49-35075 (JP, B1)

1

2

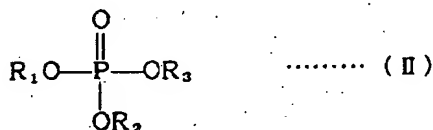
\textcircled{26} 特許請求の範囲

1 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式 (I)



〔式中、Rはアルキル基である。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式 (II)



〔式中、R₁、R₂及びR₃は水素原子又はアルキル基であつて、R₁、R₂及びR₃の少なくとも1個はアルキル基である。〕

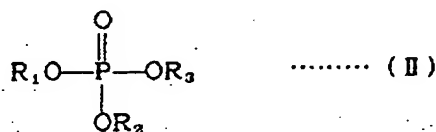
で表わされるリン化合物とを予めグリコール中で加熱せしめて得られる均一で且つ透明な溶液を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

2 重縮合反応触媒が下記一般式 (I)



〔式中、Rはアルキル基である。〕

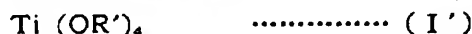
で表わされるチタン化合物と該チタン化合物1モルに対し1/3～6モルの割合の下記一般式 (II)



〔式中、R₁、R₂及びR₃は水素原子又はアルキル基であつて、R₁、R₂及びR₃の少なくとも1個はアルキル基である。〕

で表わされるリン化合物とを予めグリコール中で加熱せしめて得られる均一で且つ透明な溶液である特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

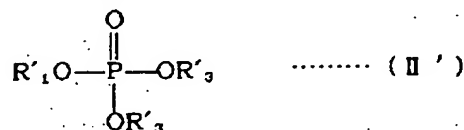
3 チタン化合物が下記一般式 (I')



〔式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基である。〕

で表わされる特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの製造方法。

4 リン化合物が下記一般式 (II')



〔式中、R'₁、R'₂及びR'₃は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であつて、R'₁、R'₂及びR'₃の

3

少くとも1個は炭素数1~4のアルキル基である。]

で表わされる特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステル製造方法。

5 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のグリコールエステルである特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

6 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のエチレングリコールエステルである特許請求の範囲第1項又は第5項記載のポリエステルの製造方法。

7 グリコールがエチレングリコールである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサノー1・4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下加熱して重縮合反応せしめることによつて製造されている。この重縮合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重縮合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステ

4

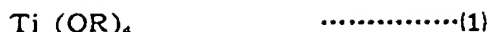
ルは濃色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報には α -チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法では α -チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。また、特公昭43-9759号公報には亜リン酸のチタニウム塩を使用する方法が示されており、特開昭48-49893号公報にはチタン化合物とホスフィン酸との縮合物を使用する方法が示されている。しかしながら、これらのチタン-リン化合物は均一で透明な触媒溶液にならず、白~黄色の沈澱を含む溶液になる。反応速度が一定で且つ均一な高品質のポリエステルを製造するには、極く少量の触媒を定量的に添加する操作が不可欠であり、均一な触媒溶液にすることは触媒の取扱い上極めて重要である。特に、触媒を均一な溶液にすることは、触媒の計量、添加を自動的に行なうことを可能にし、工業的には極めて重要である。しかも、上記チタン-リン化合物を用いた場合、生産性をあげるために重縮合反応温度を高くすると、得られるポリエステルはかなり強い黄色を呈し、商品価値が著しく低下する。

本発明者は、以上の事情に鑑み、均一で透明な触媒溶液の調整、触媒溶液の安定性、触媒の活性及び生成ポリエステルの品質等全てを満足し得るチタン化合物について鋭意研究した結果、テトラブチルチタネートとトリブチルホスフェートとをエチレングリコール中で加熱（以下、反応と称することがある）せしめて得られる溶液（以下、反応生成物と称することがある）は上記条件の全てを満し、得られるポリエステルは高軟化点で且つ色調も良好なことを知つた。本発明は、この知見に基いて更に鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

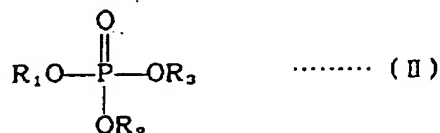
即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルの製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式(I)

5



〔式中、Rはアルキル基である。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式 (II)



〔式中、R₁、R₂およびR₃は水素原子又はアルキル基であつて、R₁、R₂及びR₃の少なくとも1個はアルキル基である。〕

で表わされるリン化合物とを予めグリコール中で加熱せしめて得られる均一で且つ透明な溶液を使用することを特徴とするポリエステル製造方法である。

本発明で使用する二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性芳香族カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反

応せしめることによつて製造される。
ここで使用する二官能性芳香族カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1~4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び／又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、蔞酸の如き二官能性芳香族カルボン酸、1・4-シクロヘキサンジカルボン酸の如き二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてもよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサノール・4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよ

6

い。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレート

の構成原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用する

のが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重縮合反応触媒として使用するチタン化合物とリン化合物の反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことでもある。

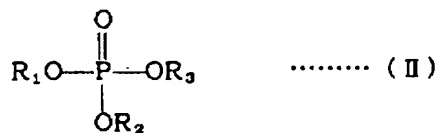
本発明の方法において使用する重縮合反応触媒はチタン化合物とリン化合物とを反応せしめて得られる反応生成物である。

ここで使用するチタン化合物は、下記一般式 (I)



但し、式中のRはアルキル基であり、特に炭素数3又は4のアルキル基の場合、即ちテトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート又はテトラブチルチタネートが好ましい。かかるチタン化合物は2個以上併用してもよい。

また、かかるチタン化合物と反応させるリン化合物は、下記一般式 (II)



但し、式中のR₁、R₂及びR₃は水素原子又はアルキル基であつて、R₁、R₂及びR₃の少なくとも1個はアルキル基である。具体的にはリン酸のモノアルキルエステル、ジアルキルエステル、トリアルキルエステル又は混合アルキルエステルであり、特に炭素数1~4のアルキル基によるエステルが好ましい。また、これらのリン化合物は1種

のみ単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

上記チタン化合物とリン化合物との反応は、グリコール中にチタン化合物の一部又は全部を溶解し、これにリン化合物を滴下し、150°C~200°Cの温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、グリコールとしてはチタン化合物の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、ポリエステルを構成するグリコール成分と同一のグリコールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

ここで、前記グリコールに代えて他の溶媒、例えば水を用いると、後述の比較例3で示す様に、100°Cで30分保持しても透明な溶液にならず白濁した溶液となり、かかる白濁溶媒を重縮合触媒として使用しても、得られるポリエステルは低軟化点で且つ色調も劣るものとなる。

この反応におけるチタン化合物とリン化合物とのモル比は広い範囲をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重縮合反応が充分に進行し難くなる傾向があるため、チタン化合物1モルに対し、リン化合物を1/3~6モルの割合で使用するのが好ましく、1/2~3モルの割合で使用するのが特に好ましい。

このようにして得たチタン化合物とリン化合物との反応生成物（以下含リンチタン化合物と言う）の使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重縮合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対しチタン原子換算で0.001~0.05モル%、好ましくは0.005~0.03モル%である。また、その添加時期は、重縮合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好ましい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等を併用することもでき

る。

本発明における重縮合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の含リンチタン化合物を添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下、その融点以上300°C以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによって重縮合反応せしめる方法が採用される。また、含リンチタン化合物をエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の含リンチタン化合物を添加した反応混合物（テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10kg/cm²程度以下）又は若干の減圧下（通常50mmHg程度迄）150~250°Cに加熱し、発生するアルコールを留去することによってエステル交換反応せしめた後、次いで重縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に単官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、γ-ヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、艶消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帯電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、〔η〕はオルソクロロフェノールを溶媒とし35°Cで測定して得た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中200°Cで20分間熱処理して結晶化せしめた後その表面色をカラーマシンのCM-20型（カラーマシ社製）で測定して得たL値とb値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が（+）側に大きい

程黄の度合が大きく、(一)側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定した。

実施例 1 及び比較例 1

(イ) 触媒の調整

エチレングリコール200部にテトラブチルチタネート14.2部を室温で混合した。この溶液を空气中常圧下攪拌しながらトリブチルホスフェート22.2部(2倍モル対テトラブチルチタネート)滴下し、滴下終了後加熱して30分で155°C近くに達した。この時点で析出が起り、液が白濁した。更に加熱し続けると、171°C付近でエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点、文献値171.2°C)が留出した。更に加熱し続けて内温が193°Cで白い沈澱物は溶解し、完全に透明な微黄色の液になった。ここで反応を打ち切り、室温まで冷却したところ、何らの析出物もなく透明な溶液のままであつた。

この冷却溶液1部にアセトン10部を加え、析出物をNo.5濾紙を用いて濾過し、100°Cで2時間乾燥した。得られた反応生成物のIRチャートが第1図であり、そのチタン含有量は8.0重量%であり、リン含有量は10.3重量%であつた。

(ロ) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部、酢酸マンガン0.18部及び酢酸コバルト0.12部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140°Cから230°Cに加熱し、反応の結果生成する*

* メタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230°Cに達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフェート0.21部及び艶消剤として二酸化チタン4.85部を添加し、更に上記(イ)で得たアセトン析出物0.40部(チタン原子として0.013モル%対ジメチルテレフタレート)を加え、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリ留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230°Cから285°Cに徐々に昇温すると共に常圧から1 mmHgの高真空に圧力を下げながら重縮合反応せしめた。全重縮合反応時間3時間30分で(η) 0.639のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は260.4°C、色調はL値81.5、b値2.4であつた。

比較のため上記(イ)で得た析出物の代りにチタンテトラブトキシド0.23部(チタン原子として0.013モル%対ジメチルテレフタレート)を使用する以外は上記(ロ)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの(η)は0.652、色調はL値77.5、b値10.8、軟化点は259.3°Cであつた。

実施例 2

実施例 1-(イ)においてテトラブチルチタネートとトリブチルホスフェートのモル割合を第1表に示すように種々変える以外は実施例 1-(イ)と同様に反応せしめて夫々透明溶液を得た。夫々の溶液をチタン原子として0.013モル%対ジメチルテレフタレートになる量用いて実施例 1-(ロ)と同様に反応せしめた。結果は第1表に示す通りであつた。

第 1 表

実験番号	触 媒		ポ リ マ ー 特 性			
	テトラブチルチ タネート(モル)	テトラブチルチ タネート(モル)	(η)	軟 化 点 (°C)	色 調	
					L	b
2-1	1	0.2	0.650	260.8	78.3	9.5
2-2	1	0.5	0.662	260.4	80.2	5.8
2-3	1	1	0.658	260.3	81.7	3.7
2-4	1	2	0.637	260.5	81.4	1.9
2-5	1	4	0.625	260.0	81.3	0.9
2-6	1	10	0.456	258.3	82.2	0.2

比較例 2

実施例 1-(イ)において使用したトリブチルホス

11

フェートの代りに正リン酸8.2部（2倍モル対テトラブチルチタネート）を使用する以外は実施例1-(i)と同様に反応せしめた。エチレングリコールの沸点（約193°C）下30分保持したが、透明な溶液にならず、白い沈澱を含む溶液のままであつた。

この溶液を均一になるよう攪拌し、チタン原子として0.013モル%対ジメチルテレフタレートになる量採取し、これを重縮合触媒として使用する以外は実施例1-(ii)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの〔 η 〕は0.615、軟化点259.3°C、色調はL値78.4、b値1.4であり、ポリマー中に*

*は黒色の異物がかなり認められた。

実施例 3 及び 4

実施例1-(i)においてトリブチルホスフェートの代りにトリメチルホスフェート11.7部（2倍モル対テトラブチルチタネート）又はジブチルホスフェート17.5部（2倍モル対テトラブチルチタネート）を使用する以外は実施例1-(i)と同様に反応せしめて夫々透明溶液を得た。夫々の溶液をチタン原子として0.013モル%対ジメチルテレフタレートになる量用いて実施例1-(ii)と同様に反応せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

第 2 表

	触 媒				ポ リ マ ー 特 性			
	チ タ ン 化 合 物		リ ン 化 合 物		〔 η 〕	軟化点 (°C)	色 調	
	種 類	量(モル)	種 類	量(モル)			L	b
実施例 3	テトラブチルチタネート	1	トリメチルホスフェート	2	0.644	260.2	81.5	1.8
〃 4	〃	1	ジブチルホスフェート	2	0.675	260.7	79.4	1.4

比較例 3

実施例1-(i)において、エチレングリコール中で反応させる代りに水中で反応させる以外は、実施例1-(i)と同様に行なつた。

テトラブチルチタネートを水中に混合したところ白濁し、更にトリブチルホスフェートを滴下した後に100°Cで30分間保持したが、溶液は白濁したままであつた。

尚、この溶液を静置すると白色の沈澱物を生じるため、攪拌を停止することができなかつた。

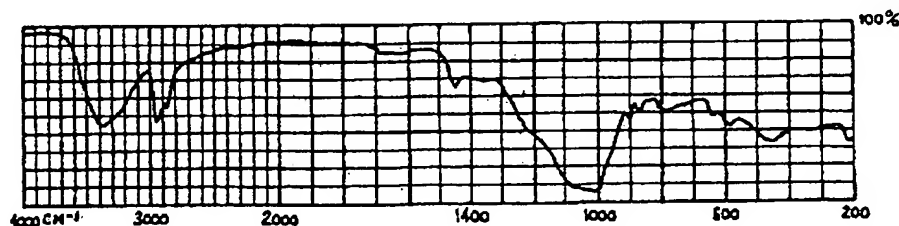
次いで、前記溶液からチタン原子として0.031

モル%対ジメチルテレフタレートとなる量採取し、これを重縮合触媒に用いて実施例1-(ii)と同様にポリエステルを製造した。

得られたポリマーの〔 η 〕は0.607軟化点259.0°C、色調はL値78.3、b値5.0であつた。

図面の簡単な説明

図はテトラブチルチタネート1モルとトリブチルホスフェート2モルとを反応せしめて得られる反応生成物（本発明の重縮合触媒）のIRチャートである。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.